

황색고구마 및 수박 초임계이산화탄소 추출물이 들기름의 산화안정성에 미치는 영향

이교연 · 김아나* · 이해영** · 표민정** · †최성길***

경상국립대학교 응용생명과학부 응용생명과학전공 박사후연구원, *경상국립대학교 농업생명과학연구원 박사후연구원,
경상국립대학교 응용생명과학부 응용생명과학전공 석사과정생, *경상국립대학교 식품공학과(농업생명과학연구원) 교수

Effects of Added Supercritical Carbon Dioxide (SC-CO₂) Extracts from Sweet Potatoes (*Ipomoea batatas* L.) and Watermelon (*Citrullus lantus* L.) on Oxidative Stability of Perilla Seed Oil

Kyo-Yeon Lee, Ah-Na Kim*, Hye Young Lee**, Min Jeong Pyo** and †Sung-Gil Choi***

Post-Doctoral, Division of Applied Life Science, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

*Post-Doctoral, Institute of Agriculture and Life Science, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

**Master Student, Division of Applied Life Science, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

***Professor, Dept. of Food Science and Technology (Institute of Agriculture and Life Sciences), Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

Abstract

This study was carried out to investigate the effects of supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) extracts from sweet potatoes (SP) and watermelon (WM) on the oxidative stability of perilla seed oils (POs) over the existing ones. A comparison was done between the oxidative stability of perilla oil (PO) after the addition of 0.1% of SP, and WM extracts and PO without extract. The oxidative stability was measured based on the viscosity, acid value (AV), peroxide value (POV), antioxidant (DPPH) activity, *p*-anisidine value (*p*-AV), and fatty acid composition. The viscosities ranges were: PO without extract, from 53.99±0.99 to 74.38±1.61 cps, PO with SP extract, from 53.99±0.10 to 58.73±0.8 cps, and PO with WM extract, from 53.98±0.10 to 56.00±0.70 cps. While the PO containing the SC-CO₂ extracts had significantly lower AV, POV, and *p*-AV, their antioxidant activity was approximately 10 times higher than that of the PO without extract. There were no significant differences in fatty acid composition between SC-CO₂ extracts added groups and PO without extract (*p*<0.05). The findings of this study confirmed that the SC-CO₂ extracts from sweet potatoes and watermelon enhanced the oxidative stability of perilla seed oils, and are potential natural antioxidants for use in the food industry.

Key words: perilla seed oil, supercritical carbon dioxide, oxidative stability, sweet potatoes, watermelon

서론

들깨(*Perilla frutescens* var. *japonica* Hara)는 약 31~44%의 지방질을 함유하고 있어 유지종자로 널리 이용되고 있으며, 들깨를 압착하여 얻은 들기름에는 n-3 계열의 α-리놀렌산이 60% 이상 함유되어 있다고 보고하였다(Park 등 2021). 특히, 에이코사펜타엔산(EPA), 도코사헥사엔산(DHA)은 리놀렌산 유래로 뇌, 신경, 망막 등의 구성 성분이라는 것이 밝혀짐에

따라 이들 조직의 기능에 α-리놀렌산이 필수적인 것으로 보고되고 있으며(Ahn 등 1991), 체내에서 합성되지 않는 필수 지방산으로 종양억제(Cognault 등 2000), 심장질환 예방(de Lorgeril 등 2001), 뇌혈관 질환(Blondeau 등 2009) 및 학습능력 향상(Park 등 2021) 등의 효능이 알려져 있다. 또한 들기름은 생체 내 여러 생리활성을 증진시키는 스테롤, 모노테르펜류, 폴리페놀, 폴리코사놀 등을 함유하고 있으므로 생리학적, 영양학적으로 우수한 유지라 할 수 있다(Nagatsu 등 1995).

† Corresponding author: Sung-Gil Choi, Professor, Dept. of Food Science and Technology (Institute of Agriculture and Life Sciences), Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea. Tel: +82-55-772-1906, Fax: +82-55-772-1909, E-mail: sgchoi@gnu.ac.kr

유지 산화의 전형적인 메커니즘인 자동산화는 자유라디칼(free radical) 연쇄반응에 의해 중간 생성물질인 과산화물(hydroperoxide)을 형성하는데, 이 과정에서 산화방지제(anti-oxidant)는 자유라디칼 억제제로서 산화과정 동안 생성된 자유라디칼을 안정화시켜 과산화물 생성을 억제할 수 있다(Choe & Min 2006). 유지의 보존성을 연장시키기 위한 수단으로 butylated hydroxyanisole(BHA), butylated hydroxytoluene(BHT), tert-butylhydroquinone(TBHQ) 등 합성항산화제 사용이 일반적이었으나 최근 합성항산화제의 독성으로 인한 발암물질 유발이 보고되고 있다(Koleva 등 2002). 이에 따라 소비자들은 인체에 무해하고 산화방지 효과도 우수한 천연물 유래 산화방지제에 대한 관심이 증가와 함께 완전한 '자연식품'을 요구하는 경향이 강해지면서 소비자들의 욕구를 만족시키기 위해 천연 첨가물의 사용이 필수적이다(Lorenzo 등 2018).

황색고구마(*Ipomoea batatas* L.)는 메꽃과에 속하는 여러해살이풀로 중요한 식량식품 중의 하나로(Park 등 2011; Yoon 등 2017) 식용뿐 아니라 녹말 소재, 식이섬유, 단백질, 무기질, 비타민 등의 영양성분과 품종에 따라서는 안토시아닌(anthocyanin), 베타카로틴(β -carotene)과 같은 색소 성분과 플라보노이드, 폴리페놀 화합물 등을 함유하고 있는 것으로 알려져 있으며, 특히, 베타카로틴은 항종양(Murakoshi 등 1992), DNA 세포파괴 억제(Hiramoto 등 1999), 항산화작용(Lee 등 2006) 등 그 영양성과 기능이 확인되면서(Baysal 등 2000) 식품 및 건강기능식품의 재료(Kwon SM 2010)로 이용되고 있다. 최근에는 베타카로틴의 함량을 높은 황색고구마(신황미, 주황미, 생미)가 대량 재배되어지고 있다.

수박(*Citrullus lantus* L.)은 박목 박과의 일년생 덩굴성 식물로서 대표적인 여름철 과일로 수분함량이 높고 체내에서 흡수가 잘 되는 포도당과 과당이 함유되어 있어 피로회복에 도움을 준다(Lee BH 1993). 주요 건강기능성으로는 시트룰린(citrulline)과 라이코펜(lycopene) 성분이 다량 함유되어 있어 항산화 작용, 신장병, 당뇨병, 변비, 고혈압, 염증 등에 효과가 있는 것으로 알려져 있다(Kim 등 2013). 특히, 라이코펜은 체내에서 생합성되기 보다는 토마토, 살구, 수박 등을 통하여 섭취되며(Cho 등 2010), 이는 항산화물질로 동맥경화증, 관절염, 암 등과 같은 질병 유발 산화적 스트레스로부터 신체를 방어하는데 작용한다고 알려져 있다(Wolff 등 1991; Oh 등 2020).

본 연구에서는 영양학적, 기능적으로 우수한 들깨를 저온 압착공정을 이용하여 들기름을 제조하고 황색고구마 및 수박으로부터 초임계이산화탄소 추출공정을 통해 천연항산화제 추출물을 제조하여 들기름에 첨가한 후 저장기간에 따른 산화안정성 분석을 통해 천연지용성항산화물질에 관한 기초 연구 자료를 제공하고자 한다.

재료 및 방법

1. 실험재료

본 실험에 사용된 들깨는 다우 품종으로 충북농업기술원에서 수확한 것을 제공받아 40°C 이하의 온도조건에서 압착 착유하여 갈색병에 회수하고 질소(N₂)치환한 후 4°C에 보관하여 시료로 사용하였다(Lee 등 2020a).

황색고구마 및 수박은 NH마켓(Nonghyup Co., Ltd., Seoul, Korea)에서 구입하였다. 황색고구마는 주황미 품종을 구입하여 사용하였으며 흐르는 물에 세척하고 이물질을 제거한 다음 동결건조가 용이하도록 0.5 cm 두께로 절단한 후 동결건조하였다. 수박은 설화꽃 품종을 구입하여 껍질을 제거하고 씨를 제거한 후 3×3 cm로 절단한 후 동결건조하였다. 건조된 시료는 분쇄기(FM-909W, Hanil, Co., Sejong, Korea)로 분쇄한 후 분말형태로 제조하여 시료로 사용하였다. 시료는 초임계이산화탄소 추출 전 표준체 No. 30(체눈크기: 0.6 mm)을 통과하고 No. 50(체눈크기: 0.3 mm)에 걸리는 것을 취하여 -80°C에 저장하면서 추출용 시료로 사용하였다(Lee 등 2020b).

2. 초임계 이산화탄소 추출물 제조

천연지용성항산화물질을 추출하기 위하여 초임계이산화탄소(SC-CO₂) 추출장치(SCE-05, ILSHIN AUTOCLAVE Co., Ltd., Daejeon, Korea)를 사용하였다. 이산화탄소는 순도 99.99%를 사용하였다. 추출장치는 추출조, 분리조, 가압펌프, 이산화탄소 저장탱크로 구성되어 있다. 먼저, 추출조의 뚜껑을 열고 동결건조 시료 500 g을 주입하였다. 이산화탄소는 실린더(CO₂ gas container)로부터 check valve를 거쳐 고압 피스톤펌프(HP pump)에 의해 가압되었다. 이때 이산화탄소 주입부의 공동화 현상을 방지하기 위하여 냉각조(colloer)를 설치하여 이산화탄소의 기화를 방지하였다. 가압된 이산화탄소는 역압 조절기(BPR)에 의하여 압력이 조절되었고 압력계(pressure guage)에 의해 압력이 측정되었으며 추출조로 이송되었다. 추출조의 내용적은 2 L이고, 온도는 비례형 온도조절기에 의하여 조절되었으며 열전쌍온도계(TC)에 의하여 측정되었다. 각 시료의 추출조건에 따라 추출조를 통해 추출물을 용해한 초임계 이산화탄소는 micro-metering valve를 통해 분리조(separator 1, 2)에서 기체 이산화탄소와 추출물로 분리되었다. 각 시료의 추출조건은 다음과 같다. 황색고구마동결건조 분말은 온도 40°C, 40 MPa에서 2시간 추출하였고(Okuno 등 2002), 수박동결건조분말은 70°C, 20.7 MPa, 3시간 추출하였다(Katherine 등 2008). 각 추출물은 -80°C에서 냉동 보관하면서 실험에 사용하였다.

3. 시료유의 준비 및 가열산화

각각의 황색고구마 및 수박의 초임계이산화탄소 추출물을 0.1% 첨가한 들기름을 50 mL 시료병에 일정량 넣고 건식 오븐(JS RESEARCH, JSOF-150, Gongju, Korea)에서 24시간 동안 65°C에서 가열산화를 유도하였다. 시료는 0, 3, 6, 12, 24시간 간격으로 채취하고 30분간 상온의 진공데시게이터 안에서 방냉 후 분석을 실시하였다(Lee 등 2020a; Lee 등 2020b).

4. 점도

각 시료의 가열산화에 따른 점도의 변화를 살펴보기 위하여 시료 30 mL를 튜브에 담고, 25°C에서 Brookfield viscometer (DV II+, Brookfield engineering labs, MA, USA)를 사용하였으며 SC4-34 spindle를 이용하였고 spindle speed는 10 rpm, spindle increment는 10 rpm으로 설정하여 상대점도를 측정하였다.

5. 산가 및 과산화물가

황색고구마 및 수박 초임계이산화탄소추출물이 들기름의 산화안정성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 AOCS법 (1990)에 의해 산가 및 과산화물가를 측정하였다.

산가는 시료 5 g에 ethanol : ether를 1:1(v/v) 혼합한 용액 30 mL를 넣어 용해시킨 후 지시약으로 1% phenolphthalein (100 µL)를 가하여 0.1 N potassium hydroxide(KOH)/ethanol 용액으로 적정하였다. 지시약의 선홍색이 20~30초간 지속할 때를 종말점으로 적정하여 소비된 0.1 N KOH 양으로부터 산가를 계산하였다.

과산화물가는 시료 1 g에 acetic acid:chloroform을 3:2(v/v) 용액 25 mL를 넣어 용해시킨 후 potassium iodide(KI) 용액 1 mL를 넣어 1분간 진탕시킨 다음, 1% 전분 용액을 지시약으로 1 mL를 가한 후 0.01 N sodium thiosulfate(Na₂S₂O₃) 용액을 이용하여 반응액이 무색이 될 때를 종말점으로 과산화물가를 측정하였다.

$$\text{Acid value(mg KOH/g)}=(V_1 - V_0) \times 5.611 \times F/S$$

V₁: 본 시험의 0.1 N KOH 용액의 적정소비량(mL)

V₀: 공시험의 0.1 N KOH 용액의 적정소비량(mL)

F: 0.1 N KOH 용액의 역가

S: 시료채취량(g)

$$\text{Peroxide value(meq/kg)}=(V_3 - V_2) \times F \times 0.01/S$$

V₃: 본 시험의 0.1 N Na₂S₂O₃ 용액의 적정소비량(mL)

V₂: 공시험의 0.1 N Na₂S₂O₃ 용액의 적정소비량(mL)

F: 0.1 N Na₂S₂O₃ 용액의 역가

S: 시료채취량(g)

6. DPPH(2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl)법에 의한 라디칼 소거능

Lee 등(2007) 방법에 따라 시료 50 mg을 0.10 mM DPPH (95% isooctane) 5 mL에 첨가하여 암실에서 30분간 정치시킨 후, UV/VIS-spectrophotometer(UV-1800, Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan)로 517 nm에서 흡광도를 측정하였다. DPPH 시료 첨가구와 시료 무첨가구의 흡광도를 이용하여 백분율로 나타내었다.

7. 파라아니시딘산가(p-anisidine value)

파라아니시딘산가는 AOCS법에 의해 측정하였다(AOCS 1990). 시료 100 mg을 25 mL의 isooctane에 정용하고 UV/VIS-spectrophotometer로 350 nm에서 흡광도를 측정하였다. 이 용액 2.5 mL에 0.25%(w/v) p-anisidine용액 0.5 mL를 혼합하고 15분간 반응시킨 후, 동일 파장에서 흡광도를 측정하고 다음 식에 의해 파라아니시딘산가를 계산하였다.

$$p\text{-anisidine value}=25 \times (1.2A_s - Ab)/W$$

A_s: 아니시딘 시약과 반응한 후의 시료 용액의 흡광도

A_b: 아니시딘 시약과 반응하기 전의 시료 용액의 흡광도

W: 시료 무게 (g)

8. 지방산 조성

유지시료의 지방산 분석을 위해 Gu 등(2019a)의 방법을 사용하였다. 시료 50 mg에 0.5 M KOH/MeOH 9 mL를 혼합하여 90°C 항온수조에서 15분간 추출한 지방산을 methylation시키기 위하여 methanol에 녹인 boron trifluoride(BF₃)를 1 mL 첨가하여 같은 온도에서 2분간 반응시켰다. 냉각 후, 반응액에 포화 NaCl 용액 2.5 mL와 내부표준물질인 5 α -cholestane(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, US)을 함유하고 있는 hexane 2 mL를 첨가하였다. 원심분리 후, 분리한 500 µL bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide(BSTFA)을 첨가한 후 70°C에서 20분간 반응시켜 지방산을 유도체 시켰다. 유도체된 시료는 DB-5 capillary column(30 m×0.25 mm, 0.52 µm, Agilent J&W, Santa Clara, CA, USA)이 장착된 GC(GC-2010 plus, Shimadzu, Tokyo, Japan)를 이용하여 분석하였다. 이동상으로 헬륨가스를 사용하였으며 유속은 1 mL/min이다. Injection 온도는 200°C로 설정하였다. Oven 온도는 70°C에서 2분간 유지한 후 320°C까지 10°C/min의 속도로 올린 후 320°C에서 5분간 유지하였다. GC 칼럼을 통해 분리되어 나온 지방산들은 전자 이온화 모드(70 eV)의 질량분석기(GC/MS-TQ 8030, Shimadzu, Tokyo, Japan)로 검출되었다. 질량분석기의 ion source 및 interface 온도는 각각 230°C와 280°C로 설정하였으며, MS 스펙트럼은 m/z 45에

서 800까지의 전체 스캔 모드에서 0.3 s의 scan event 시간과 3,333 u/s의 스캔 속도로 모니터링 되었다.

9. 통계처리

각 실험결과는 3번 반복실험의 평균±표준편차로 나타내었고, 통계처리는 Windows용 SAS 9.4 version(SAS Institute Inc, Cary, NC, USA)를 이용하여 $p < 0.05$ 수준에서 분산분석(analysis of variance)을 실시한 후, Duncan의 다중 범위 검정법(Duncan's multiple range test)으로 유의성을 검증하였다.

결과 및 고찰

1. 점도

황색고구마 및 수박 초임계이산화탄소추출물 첨가 들기름의 저장 중 점도변화를 측정된 결과는 Fig. 1과 같다. 점도는 고분자중합물의 함량과 관련이 있으며 일반적으로 식용유의 점도는 산화가 진행될수록 증가하고, 점도의 증가는 이중결합의 공액화, cis-형의 trans-형으로의 이성화, 그리고 무엇보다도 고온에서의 급격한 가열중합반응에 의해 중합체의 형성 등에 기인한다고 보고하였다(Perkins EG 1967).

대조구의 초기 점도값은 53.99 cps로 나타났으며 가열산화에 의해 점도값이 74.38 cps로 급격히 증가하는 것으로 나타났다. 반면에 저장 중 황색고구마 및 수박 초임계이산화탄소추출물 첨가구의 경우 대조구에 비해 점도값이 유의적으로 억제되는 것으로 나타났다. 황색고구마 초임계이산화탄소추출물 첨가 들기름의 경우 점도값이 53.99~56.00 cps로 나타났으며, 수박 초임계이산화탄소추출물 첨가 들기름의 점도값은 53.99~58.73 cps로 나타났다. Arya 등(1969)은 식용유를 고

온에서 장시간 가열하면 다양한 화학반응이 활발히 진행되어 여러 종류의 휘발성 및 비휘발성 산화물들이 생성되고 이들 산화생성물 중 대표적인 비휘발성 산화생성물인 중합체는 가열시간이 경과함에 따라 이중체, 삼중체 등의 고중합체를 형성한다고 보고하였으며 이러한 중합체들은 인체에 해로운 뿐만 아니라 유지의 점도증가, 기포성증가 및 유지흡수율 증가 등의 원이 된다고 알려져 보고하였다. Lee 등(1994)은 가열산화에 따른 대두유와 면실유의 물리화학적 특성변화와 상관관계 조사에서 가열시간이 경과함에 따라 두 유지의 점도는 증가하였으며 가열온도가 높을수록 점도 역시 높아진다고 보고하였으며 Yoon 등(1988)의 가열유지의 저장조건에 따른 일부 항산화제의 항산화효과 조사에서 α -tocopherol 처리구의 점도 상승이 저장 3주차까지 억제되었다고 보고하였다.

2. 산가

황색고구마 및 수박 초임계이산화탄소추출물 첨가 들기름의 저장 중 산가변화를 측정된 결과는 Fig. 2와 같다. 대조구의 경우 초기 0.44 mg KOH/g으로 나타났으며 24시간 가열산화에 의해 3.00 mg KOH/g으로 가장 급격하게 증가하였다. 반면에 황색고구마 및 수박 초임계이산화탄소추출물 첨가구에서는 산가의 증가가 매우 효과적으로 억제되는 것으로 나타났다($p < 0.05$). 초기 산가는 첨가구 모두 0.44mg KOH/g으로 나타났으며 24시간 가열산화 후 황색고구마 초임계이산화탄소추출물 첨가구는 0.77 mg KOH/g, 수박 초임계이산화탄소추출물 첨가구는 0.90 mg KOH/g으로 나타났다. 대조구에 비해 황색고구마 초임계이산화탄소추출물 첨가에 의해 산가가 3.9배 억제되었으며 수박 초임계이산화탄소추출물 첨가에 의해 산가가 3.3배 억제되는 것으로 나타났다. 산가는

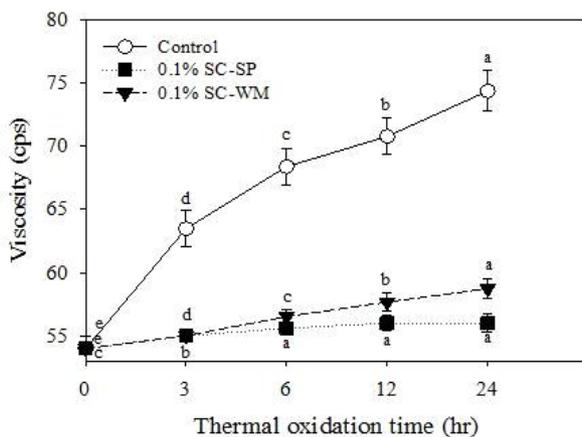


Fig. 1. Viscosity of perilla seed oil added with SC-CO₂ extracts of sweet potato (SP) and watermelon (WM) stored at 65°C for 24hr.

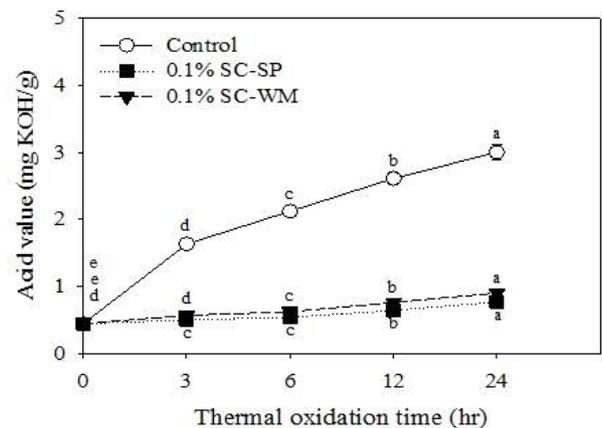


Fig. 2. Acid value of perilla seed oil added with SC-CO₂ extracts of sweet potato (SP) and watermelon (WM) stored at 65°C for 24hr.

glyceride에 ester 결합한 지방산의 분해정도를 나타내는 것으로 분해 자체가 산패를 뜻함과 동시에 분해됨으로 자동산화 등 2차적 산화가 일어남으로 유지의 산도를 측정하는 기준으로 알려져 있다(Yoon 등 1988). Velasco 등(2002)은 산가를 측정함으로써 유지의 산패 또는 가열분해에 의해 식용유지의 향미에 직접적인 영향, 자동산화의 촉진, 발연점 저하 등의 부수적인 품질저하를 일으키는 유리지방산의 함량 증가를 추적 가능하게 한다고 보고하였다.

3. 과산화물가

황색고구마 및 수박 초임계이산화탄소추출물 첨가 들기름의 저장 중 과산화물가 변화를 측정한 결과는 Fig. 3과 같다. 모든 시료의 초기 과산화물가는 3.53 meq/kg으로 동일하였고 24시간 가열산화에 의해 대조구는 69 meq/kg으로 급격히 증가하였다. 반면에 황색고구마 초임계이산화탄소 추출물 첨가구의 과산화물가는 22 meq/kg, 수박 초임계이산화탄소 추출물 첨가구의 과산화물가는 25 meq/kg으로 대조구에 비해 억제되는 것으로 나타났다. 대조구에 비해 황색고구마 초임계이산화탄소 추출물 첨가구는 3.1배, 수박 초임계이산화탄소 추출물 첨가구는 2.8배 과산화물가가 억제되는 것을 확인할 수 있었다. 과산화물가는 유지 및 지질함유식품을 상온에 두거나 가열할 경우 공기중의 산소와 접촉하면서 지질성분의 산화반응이 일어나 과산화물이 생성되고 이는 1차 산화물로서 상당히 불안정한 상태이기 때문에 쉽게 알데히드, 케톤류 등의 2차 산화물로 전환된다(Lee 등 2019). 항산화활성이 낮은 들기름의 경우 과산화물가가 급격하게 증가했다는 보고하였고 유지류에 항산화성분의 첨가에 의해 유지의 산화를 억제시키는 것으로 보고하였다(Shahidi & Brown 1998).

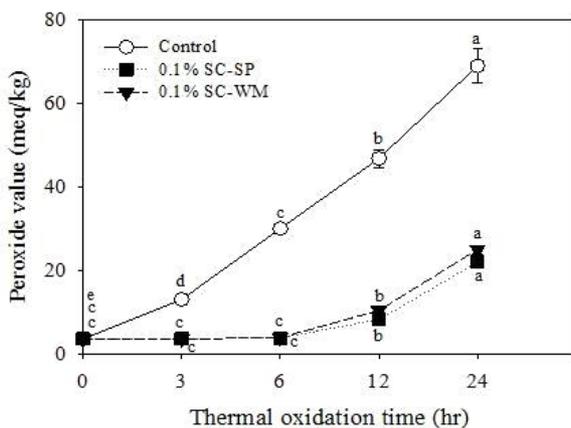


Fig. 3. Peroxide value of perilla seed oil added with SC-CO₂ extracts of sweet potato (SP) and watermelon (WM) stored at 65°C for 24hr.

4. DPPH 라디칼 소거능

황색고구마 및 수박 초임계이산화탄소추출물 첨가 들기름의 저장 중 DPPH 라디칼 소거능을 측정한 결과는 Fig. 4와 같다. DPPH assay는 분자 내에 불안정한 라디칼을 함유하지만 항산화활성이 있는 물질과 반응하면 라디칼이 소거되는 원리를 이용한 시료의 전자공여능을 측정하는 방법으로 항산화 활성 지표이며 물질의 항산화 활성을 측정하는데 이용되고 있다(Kim 등 2015). 대조구의 초기 DPPH 라디칼 소거능은 63.30%였고 24시간 가열산화 후 45%로 급격하게 감소하였다($p < 0.05$). 황색고구마 및 수박 초임계이산화탄소 추출물 첨가구들의 초기 DPPH 라디칼 소거능은 모두 76.43%로 대조구보다 13.13% 높은 소거능을 가지는 것으로 나타났다. 또한 가열산화 후 황색고구마 초임계이산화탄소 추출물 첨가구의 경우 68.27%로 감소하였으며 대조구보다 23.27% 더 높은 소거능을 가지는 것으로 나타났다. 수박 초임계이산화탄소 추출물 첨가구는 가열산화에 의해 DPPH 라디칼 소거능은 64%로 감소하였고 대조구보다 19% 더 높은 소거능을 가지는 것으로 나타났다. Lee 등(2007)은 식용유지의 열산화 처리된 시료에서 DPPH 라디칼 소거능이 감소하는 주요 원인은 열산화에 의해 감소된 산화방지물질에 기인한 것으로 열산화가 진행되면 산화된 유지로부터 라디칼이 발생하게 되며 산화방지물질이 산화유지의 라디칼 생성을 억제하기 위해 소모되기 때문이라고 보고하였다. Maqsood 등(2014)은 다양한 천연소재로부터 추출한 천연항산화제의 aromatic ring, phenolic ring에 의해 산화방지효과와 더불어 유통기한을 연장해준다고 보고하였다.

5. p-anisidine가

황색고구마 및 수박 초임계이산화탄소추출물 첨가 들기

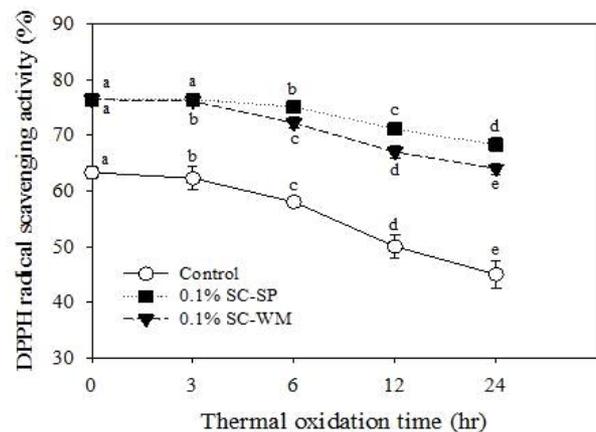


Fig. 4. Antioxidant(DPPH) activity of perilla seed oil added with SC-CO₂ extracts of sweet potato (SP) and watermelon (WM) stored at 65°C for 24hr.

름의 저장 중 *p*-anisidine가를 측정된 결과는 Fig. 5와 같다. 대조구의 *p*-anisidine가는 가열산화에 의해 급격하게 증가하는 것으로 나타났으며 초임계이산화탄소추출물 첨가구들의 경우 억제되는 것으로 나타났다. 황색고구마 초임계이산화탄소추출물 첨가구의 경우 1.90 AnV, 수박 초임계이산화탄소추출물 첨가구는 2.4 AnV로 나타났다. 대조구의 경우 황색고구마 초임계이산화탄소추출물 첨가구보다 27.9배, 수박 초임계이산화탄소추출물 첨가구보다 22.1배 증가된 53.00 AnV로 가열산화에 의해 *p*-Anisidine가가 매우 급격히 증가된 것을 확인할 수 있었다($p < 0.05$). *p*-anisidine가는 2차 산화생성물인 alkenal류를 측정된 것으로(McClements 2000) 특히, 2-alkenal이나 2,4-alkadienal의 중요한 인자로 알려져 있다(Doleschall 등 2002). 상업적으로 이용되어지는 식용유지의 경우 10 AnV 이하로 규정되어 있다(Multari 등 2019). 본 실험에서 대조구의 경우 다소 높은 함량을 보이고 있으며, 이러한 높은 결과값은 산패도와 연관성을 가진다고 보고되고 있다(Gao & Birch 2016). 또한, Hong 등(2019)은 유지의 불포화도에 의한 영향, 추출과정에서 산소와의 접촉과 저장 유통 중의 미흡함으로 인하여 발생될 수 있다고 보고하였다.

6. 지방산 조성

황색고구마 및 수박 초임계이산화탄소추출물 첨가 들기름의 저장 중 지방산조성을 측정된 결과는 Table 1과 같다. 지방산 조성 분석결과 linolenic acid, linoleic acid, oleic acid, palmitic acid, stearic acid 5종의 지방산이 동정되었고, Gu 등 (2019b)이 보고한 들기름의 주요 지방산 분포와 동일한 결과를 나타내었다. 들기름의 가장 중요한 지방산으로 약 60%의 linolenic acid, 약 16%의 Oleic acid, 약 13% linoleic acid로 나

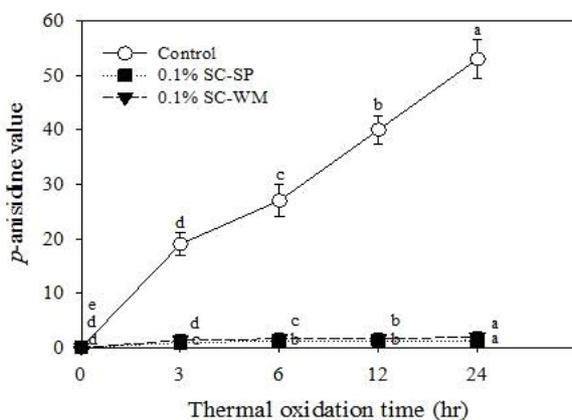


Fig. 5. *p*-Anisidine value of perilla seed oil added with SC-CO₂ extracts of sweet potato (SP) and watermelon (WM) stored at 65°C for 24hr.

타났다. 들기름의 가열산화에 따른 조성을 분석한 결과, 지방산조성에 큰 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. Palmitic acid의 경우 대조구와 황색고구마 초임계이산화탄소 추출물 첨가구는 동일하였고, 수박 초임계이산화탄소 추출물 첨가구의 경우 약간 증가하였으나 유의적으로는 차이가 없는 것으로 나타났다($p < 0.05$). Stearic acid의 경우 대조구, 황색고구마 및 수박초임계이산화탄소 추출물 첨가구 모두 가열산화에 의해 약간 증가하였으나 유의적으로는 차이가 없는 것으로 나타났다($p < 0.05$). Linoleic acid의 경우 황색고구마 초임계이산화탄소 추출물 첨가구를 제외하고는 모두 가열산화 후 감소하는 것으로 나타났으나 유의적으로는 차이가 없는 것으로 나타났다($p < 0.05$).

요약 및 결론

황색고구마 및 수박 초임계이산화탄소 추출물이 들기름의 산화안정성에 미치는 영향에 대해 평가하였다. 들기름의 산화안정성 향상을 위하여 천연소재 유래의 항산화제로 황

Table 1. Fatty acid composition of perilla seed oil added with SC-CO₂ extracts of sweet potato (SP) and watermelon (WM) stored at 65°C for 24hr

| Fatty acid composition (%) | Samples | Thermal oxidation time (h) | |
|-------------------------------------|---------|----------------------------|------------|
| | | 0 | 24 |
| Palmitic acid (C _{16:0}) | Control | 5.69±0.00 ¹⁾ | 5.69±0.01 |
| | SP 0.1% | 5.69±0.01 | 5.69±0.01 |
| | WM 0.1% | 5.69±0.00 | 5.70±0.01 |
| Stearic acid (C _{18:0}) | Control | 2.41±0.10 | 2.49±0.01 |
| | SP 0.1% | 2.42±0.08 | 2.50±0.00 |
| | WM 0.1% | 2.41±0.10 | 2.50±0.00 |
| Oleic acid (C _{18:1}) | Control | 16.00±0.00 | 16.00±0.00 |
| | SP 0.1% | 16.02±0.03 | 16.00±0.00 |
| | WM 0.1% | 16.03±0.03 | 16.02±0.01 |
| Linoleic acid (C _{18:2}) | Control | 13.20±0.01 | 13.16±0.05 |
| | SP 0.1% | 13.18±0.03 | 13.18±0.03 |
| | WM 0.1% | 13.20±0.00 | 13.16±0.04 |
| Linolenic acid (C _{18:3}) | Control | 60.01±0.01 | 60.00±0.00 |
| | SP 0.1% | 60.00±0.00 | 60.00±0.00 |
| | WM 0.1% | 59.91±0.10 | 60.10±0.09 |

¹⁾ All values are mean±S.D. (n=10).

Different letters superscript within the same column that means are significantly different ($p < 0.05$) by Duncan's test.

색고구마 및 수박 초임계이산화탄소 추출물 첨가에 따른 점도, 산가, 과산화물가, 항산화활성, *p*-anisidine가 및 지방산 조성을 분석하였다. 점도는 가열산화가 진행됨에 따라 모든 시료군에서 유의적으로 증가하는 것으로 나타났다($p < 0.05$). 산가 및 과산화물가는 가열산화가 진행됨에 따라 대조구의 경우 산가가 6.8배, 과산화물가가 19.5배 증가하였으나 초임계 이산화탄소 추출물 첨가군의 경우 억제되는 것으로 나타났다($p < 0.05$). 항산화활성(DPPH)은 초임계이산화탄소 추출물 첨가에 따라 그 활성이 증가하였으며 가열산화가 진행됨에 따라 유의적으로 감소하는 경향을 나타내었다($p < 0.05$). *p*-anisidine가는 대조구의 경우 가열산화에 의해 급격하게 증가하였으며 초임계 이산화탄소 추출물 첨가군에서는 억제되는 것으로 나타났다($p < 0.05$). 지방산조성의 경우 가열산화 이후 palmitic acid가 수박 초임계이산화탄소 추출물 첨가군에서 약간 증가하였고, stearic acid는 모든 시료군에서 증가하였으며 linolenic acid는 고구마 초임계이산화탄소 추출물 첨가군을 제외하고 모든 시료군에서 감소하는 것으로 나타났으나 유의적으로는 차이가 없는 것으로 나타났다($p < 0.05$). 따라서, 본 연구에서는 황색고구마 및 수박 초임계이산화탄소 추출물이 들기름의 산화안정성 개선에 도움을 주는 것으로 확인하였으며, 일반 들기름에 비하여 현저히 높은 산화안정성 및 항산화활성을 가지는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 논문은 농촌진흥청 연구사업의 지원에 의해 수행된 연구과제(세부과제번호: PJ012501032019)의 일부 결과이며 이에 감사드립니다.

References

- Ahn TH, Kim JS, Park SJ, Kim HW. 1991. Antioxidative effect of commercial lecithin on the oxidative stability of perilla oil. *Korean J Food Sci Technol* 23:251-255
- AOCS. 1990. Official and Tentative Methods of the AOCS. 3rd ed. Method Ti la-64. American Oil Chemists' Society Press
- Arya SS, Ramanujam S, Vijayaraghavan PK. 1969. Refractive index as an objective method for evaluation of rancidity in edible oils and fats. *J Am Oil Chem Soc* 46:28-30
- Baysal T, Ersus S, Starmans DAJ. 2000. Supercritical CO₂ extraction of β -carotene and lycopene from tomato paste waste. *J Agric Food Chem* 48:5507-5511
- Blondeau N, Nguemni C, Debruyne DN, Piens M, Wu X, Pan H, Hu X, Gandin C, Lipsky RH, Plumier JC, Marini AM, Heurteaux C. 2009. Subchronic alpha-linolenic acid treatment enhances brain plasticity and exerts an antidepressant effect: A versatile potential therapy for stroke. *Neuropsychopharmacology* 34:2548-2559
- Cho JG, Kim SH, Seo JH, Ahn SY, Jeong ES, Park HY. 2010. Novel function of lycopene in vascular endothelial cell. *J Life Sci* 20:1093-1099
- Choe E, Min DB. 2006. Mechanisms and factors for edible oil oxidation. *Compr Rev Food Sci Food Saf* 5:169-186
- Cognault S, Jourdan ML, Germain E, Pitavy R, Morel E, Durand G, Bougnoux P, Lhuillery C. 2000. Effect of an α -linolenic acid-rich diet on rat mammary tumor growth depends on the dietary oxidative status. *Nutr Cancer* 36:33-41
- de Lorgeril M, Salen P, Laporte F, de Leiris J. 2001. Alpha-linolenic acid in the prevention and treatment of coronary heart disease. *Eur Heart J Suppl* 3:D26-D32
- Doleschall F, Kemény Z, Recseg K, Kövári K. 2002. A new analytical method to monitor lipid peroxidation during bleaching. *Eur J Lipid Sci Technol* 104:14-18
- Gao F, Birch J. 2016. Oxidative stability, thermal decomposition, and oxidation onset prediction of carrot, flax, hemp, and canola seed oils in relation to oil composition and positional distribution of fatty acids. *Eur J Lipid Sci Technol* 118:1042-1052
- Gu S, Choi N, Son Y, Park JY, Choi SG, Lee MH, Kim HJ. 2019a. Metabolomic analysis of perilla seeds harvested from Korea and China. *Korean J Food Sci Technol* 51:411-419
- Gu S, Son Y, Park JY, Choi SG, Lee MH, Kim HJ. 2019b. Analysis of the seed metabolite profiles and antioxidant activity of perilla varieties. *Korean J Food Sci Technol* 51:193-199
- Hiramoto K, Tomiyama S, Kikugawa K. 1999. Effective inhibition by β -carotene of cellular DNA breaking induced by peroxy-nitrous acid. *Free Radical Res* 30:21-27
- Hong SJ, Cho JJ, Kim DS, Kim JH, Bu CG, Lee KT, Lee OK, Shin EC. 2019. Investigation for nutritional components and oxidative stability in plant seed oils. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 48:1044-1051
- Katherine LSV, Edgar CC, Jerry WK, Luke RH, Julie CD. 2008. Extraction conditions affecting supercritical fluid extraction (SFE) of lycopene from watermelon. *Bioresour Technol* 99:7835-7841
- Kim JK, Lim HJ, Shin DH, Shin EC. 2015. Comparison of nutritional quality and thermal stability between peanut oil

- and common frying oils. *J Korean Soc Appl Biol Chem* 58:527-532
- Kim JY, Lee SH, Hwang SJ, Kim GH, Eun JB. 2013. Physicochemical characteristics and functional components of Mudeungsan watermelon and the other cultivars from Korea. *Korean J Food Sci Technol* 45:345-349
- Koleva II, van Beek TA, Linssen JP, de Groot A, Evstatieva LN. 2002. Screening of plant extracts for antioxidant activity: A comparative study on three testing methods. *Phytochem Anal* 13:8-17
- Kwon SM. 2010. Development of processed food utilizing pumpkin sweet potatoes. Master's Thesis, Hanseo Univ. Chungnam. Korea
- Lee BH. 1993. Cultivation of Vegetable in a Greenhouse. pp.223-239. Sunjinmunhwasa
- Lee JM, Chang PS, Lee JH. 2007. Comparison of oxidative stability for the thermally-oxidized vegetable oils using a DPPH method. *Korean J Food Sci Technol* 39:133-137
- Lee GT, Park SM, Hwang YG, Kang O. 1994. Relationship between physical and chemical properties of frying vegetable oils. *J Korean Soc Food Nutr* 23:654-659
- Lee KY, Kim AN, Rahman MS, Lee MH, Kim JI, Kwak D, Kim HJ, Choi SG. 2019. Impact of storage temperature on quality characteristics and oxidation kinetics of perilla seed. *Korean J Food Nutr* 6:669-677
- Lee KY, Gul K, Kim AN, Rahman MS, Lee MH, Kim JI, Kwak D, Shin EC, Kim HJ, Kerr WL, Choi SG. 2020a. Impact of supercritical carbon dioxide turmeric extract on the oxidative stability of perilla oil. *Int J Food Sci Technol* 55:183-191
- Lee KY, Rahman MS, Kim AN, Gul K, Lee MH, Kim JI, Ha TJ, Kwak D, Shin EC, Kim HJ, Kerr WL, Choi SG. 2020b. Supercritical fluid tomato extract for stabilization of perilla oil subjected to thermal treatment. *J Food Process Preserv* 44:e14367
- Lee HJ, Lee MK, Park IS. 2006. Characterization of mushroom tyrosinase inhibitor in sweet potato. *J Life Sci* 16:396-399
- Lorenzo JM, Munekata PES, Gómez B, Barba FJ, Mora L, Pérez-Santaescolástica C, Toldrá F. 2018. Bioactive peptides as natural antioxidants in food products - A review. *Trends Food Sci Technol* 79:136-147
- Maqsood S, Benjakul S, Abushelaibi A, Alam A. 2014. Phenolic compounds and plant phenolic extracts as natural antioxidants in prevention of lipid oxidation in seafood: A detailed review. *Compr Rev Food Sci Food Saf* 13: 1125-1140
- McClements DJ, Decker EA. 2000. Lipid oxidation in oil-in-water emulsions: Impact of molecular environment on chemical reactions in heterogeneous food systems. *J Food Sci* 65: 1270-1282
- Multari S, Marsol-Vall A, Heponiemi P, Suomela JP, Yang B. 2019. Changes in the volatile profile, fatty acid composition and other markers of lipid oxidation of six different vegetable oils during short-term deep-frying. *Food Res Int* 122:318-329
- Murakoshi M, Nishino H, Satomi Y, Takayasu J, Hasegawa T, Tokuda H, Iwashima A, Okuzumi J, Okabe H, Kitano H, Iwasaki R. 1992. Potent preventive action of α -carotene against carcinogenesis: Spontaneous liver carcinogenesis and promoting stage of lung and skin carcinogenesis in mice are suppressed more effectively by α -carotene than by β -carotene. *Cancer Res* 52:6583-6587
- Nagatsu A, Tenmaru K, Matsuura H, Murakami N, Kobayashi T, Okuyama H, Sakakibara J. 1995. Novel antioxidants from roasted perilla seed. *Chem Pharm bull* 43:887-891
- Oh YH, Lee JM, Chae H. 2020. Optimization of combined process of enzymatic hydrolysis and solvent extraction for production of lycopene from *Elaeagnus umbellata*. *J Korea Acad Ind Coop Soc* 21:293-299
- Okuno S, Yoshinaga M, Nakatani M, Ishiguro K, Yoshimoto M, Morishita T, Uehara T, Kawano M. 2002. Extraction of antioxidants in sweet potato waste powder with supercritical carbon dioxide. *Food Sci Technol Res* 8:154-157
- Park JE, Kim JI, Lee MH, Kim S, Oh E, Cho KS, Oh KW. 2021. Influence of roasting temperature on the functional components of perilla and sesame oils. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 50:149-154
- Park SJ, Kim JM, Kim JE, Jeong SH, Park KH, Shin MS. 2011. Characteristics of sweet potato powders from eight Korean varieties. *Korean J Food Cookery Sci* 27:19-29
- Perkins EG. 1967. Formation of nonvolatile decomposition products in heated fats and oils. *Food Technol* 21:611-616
- Shahidi F, Brown JA. 1998. Carotenoid pigments in seafoods and aquaculture. *Crit Rev Food Sci Nutr* 38:1-67
- Velasco J, Dobarganes C. 2002. Oxidative stability of virgin olive oil. *Eur J Lipid Sci Technol* 104:661-676
- Wolff SP, Jiang ZY, Hunt JV. 1991. Protein glycation and oxidative stress in diabetes mellitus and ageing. *Free Radical Biol Med* 10:339-352

Yoon H, Jeong O, No J, Kim W, Shin M. 2017. Development of sweet potato shaped rice madeira cakes using sweet potato paste with different cultivars. *Korean J Food Cookery Sci* 33:78-86

Yoon SH, Lee MJ, Park BY. 1988. Antioxidative effects of some

antioxidants according to storage conditions of cooked soybean oil. *J Korean Soc Food Nutr* 17:158-163

Received 06 July, 2021

Revised 14 July, 2021

Accepted 29 July, 2021